

Juhani Parkkali

RIKKIHAPPOTEHTAAN PESUOSASTON
SÄHKÖSUODATTIMEN VAIKUTUS KAASUJEN
EPÄPUHTAUKSIIN JA TUOTEHAPPOON

Kemiantekniikan koulutusohjelma
tekniikosta insinööriksi muuntokoulutus
2013

RIKKIHAPPOTEHTAAN PESUOSASTON SÄHKÖSUODATTIMEN VAIKUTUS KAASUJEN EPÄPUHTAUKSIIN JA TUOTEHAPPOON

Parkkali, Juhani

Satakunnan ammattikorkeakoulu

Kemiantekniikan muuntokoulutusohjelma teknikosta insinööriksi
tammikuu 2013

Ohjaaja: Heikkilä, Jorma; Lehtori, SAMK

Ohjaaja: Härkönen, Mikko; käyttöinsinööri, Boliden Harjavalta

Sivumäärä: 28

Liitteitä: 4

Asiasanat: rikkihappo, SO₂-kaasu, sähkösuodatus, epäpuhtaudet

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia, miten rikkihappotehtaan sähkösuodattimen uusiminen vaikuttaa kaasun kosteuteen ja sen mukana epäpuhtauksien eteenpäin kulkeutumiseen prosessissa aina tuotehappoon asti.

Tutkimuksessa mitattiin sähkösuodattimen pisanerotuskykyä kaasunkosteusmittauksin ja vertailtiin niitä vanhan sähkösuodattimen vastaaviin arvoihin.

Tuloksista pystyttiin päättämään, että vanhan sähkösuodattimen erotuskyky oli heikko, kun taas uuden sähkösuodattimen erotuskyky oli takuuarvojen luokkaa.

Sähkösuodattimen toiminta on jatkoprosessin kannalta erittäin tärkeä, koska happosumu ja siinä olevat epäpuhtaudet vaikuttavat kontaktiyksikön toimintaan sekä vahingoittaen ja tukkien katalyyttimassaa. Epäpuhtauksien kulkeutuminen prosessissa eteenpäin aiheuttaa myös korroosiota.

Erotusasteen muutos oli suuri, mutta sen vaikutusta tuotehapon laatuun ei laboratorioanalyysien mukaan ollut havaittavissa.

THE EFFECT OF RENEW WET ELECTROSTATIC PRECIPITATOR IN SULPHURIC ACID PLANT WASHING UNIT

Parkkali, Juhani

Satakunnan ammattikorkeakoulu, Satakunta University of Applied Sciences

Degree Programme in Chemical Engineering

January 2013

Supervisor: Heikkilä, Jorma; Lecturer, Satakunta University of Applied Sciences

Supervisor: Härkönen, Mikko; Production Engineer, Boliden Harjavalta

Number of pages: 28

Appendices: 4

Keywords: Sulphuric acid, SO₂-gas, electrostatic precipitation, impurities, ESP

The purpose of this study was to examine how does electrostatic precipitator renewing effect to the input gases on sulphuric acid plant. How does it take away gas humidity and with it the impurities and how those effect later on the process and has it any effect to the final product.

In the study measured how much the electrical precipitator filter drops from the gas. This was done with humidity measurements and those measuring results are compared to the old electrical precipitator measurement values.

From the results it was possible to conclude that separating on the old electric precipitator was poor, instead the new electrostatic precipitator separating rate was on guaranteed value.

It's important for the later process that ESP operates well, because the acid mist and the impurities affect negatively the later operation, such as damaging and blocking catalyst mass. Impurities will cause also corrosive on pipes and also on other assembly.

Although the difference between the new ESP and old ESP was enormous. The effect to the quality of final product is no perceive with laboratory analyzes.

SISÄLLYS

1 JOHDANTO.....	5
2 KUPARIN JA NIKKELIN VALMISTUS.....	5
3 RIKKIHAPON VALMISTUS	6
3.1 Kaasujen pesu.....	7
3.2 Kaasujen kuivaus.....	8
3.2.1 Esikuivaustorni	8
3.2.2 Kuivaustorni	9
3.3 Kontaktointi ja imeytys	9
3.4 Tuotehappo	11
4 MÄRKÄSÄHKÖSUODATUS (<u>W</u> <u>E</u> <u>T</u> <u>E</u> <u>L</u> <u>E</u> <u>C</u> <u>T</u> <u>R</u> <u>O</u> <u>S</u> <u>T</u> <u>A</u> <u>T</u> <u>I</u> <u>C</u> <u>P</u> <u>R</u> <u>E</u> <u>P</u> <u>I</u> <u>C</u> <u>I</u> <u>T</u> <u>A</u> <u>R</u> <u>O</u> <u>R</u> , WESP).....	11
4.1 Sähkösuodattimessa käytetyt materiaalit	13
4.2 Rikkihappotehtaan pesuosaston ja märkäsähkösuodattimen prosessikaavio- ja laitteistokuvia (kuvat Hugo Petersen, 2009):	13
5 SÄHKÖSUODATTIMEN PERUSKORJAUKSEN TARVE	15
5.1 Investoinnin tarkoitus	15
5.2 Sähkösuodattimen käyttöönottokoulutukset ja riskien arviointi	17
6 KOKEELLINEN OSIO.....	18
6.1 Analyysituloksia vanhalla ja uudella sähkösuodattimella.....	18
6.2 Kosteuden määrittäminen rikkihappotehtaan kaasusta (analysointiperiaate)	20
6.2.1 Soveltamisala ja -periaate.....	20
6.2.2 Kaasunkosteusmittauksen suoritus.....	20
6.3 Vaikutukset jatkoprosessiin ja tuotehappoon	21
6.4 Pesuhappoanalyysit R6 tehtaan pesuosastolla ennen ja jälkeen sähkösuodattimen uusimisen	22
7 JOHTOPÄÄTÖKSET	26
LÄHTEET	28
LIITTEET	29
LIITE 1. Sähkösuodattimen virran ja jännitteen mittaustuloksia ennen sähkösuodattimen uusimista.....	29
LIITE 2. Sähkösuodattimen virran ja jännitteen mittaustuloksia ennen sähkösuodattimen uusimista.....	30
LIITE 3. Sähkösuodattimen virran ja jännitteen mittaustuloksia sähkösuodattimen uusimisen jälkeen.	31
LIITE 4. Sähkösuodattimen virran ja jännitteen mittaustuloksia sähkösuodattimen uusimisen jälkeen.	32

1 JOHDANTO

Tämä opinnäytetyö käsittelee Boliden Harjavalta tuotantoprosessin loppupäässä olevan rikkihappotehtaan toimintaa ja keskittyy enemmän kaasujen käsittelyssä märkäsähkösuodatuksen ja sen vaikutukseen loppuprosessiin ja tuotehappoon. Aihe muodostui, kun Boliden Harjavalta hankki kesän 2012 vuosihuoltoseisokissa rikkihappotehdas 6:lle uuden sähkösuodattimen. Halu selvittää sekä sähkösuodattimen toimittajan takuuarvojen täyttyminen että suodattimen uusimisen vaikutuksen rikkihappotehtaan toimintaan ja lopputuotteeseen.

Opinnäytetyön aiheena oli tutkia miten uusi sähkösuodatin poikkeaa toiminnallisesti ja miten sähkösuodattimen erotusaste poikkeaa vanhasta sähkösuodattimesta. Lisäksi oli tarkoitus selvittää vaikuttaako sähkösuodatuksen parantuminen lopulliseen tuotehappoon. Tässä opinnäytetyössä keskitytään rikkihappotehdas 6:n toimintaan, johon kyseinen märkäsähkösuodatin uusittiin. Rikkihappotehdas 6 poikkeaa toiminnaltaan jonkin verran uudemmasta rikkihappotehdas 7:stä.

2 KUPARIN JA NIKKELIN VALMISTUS

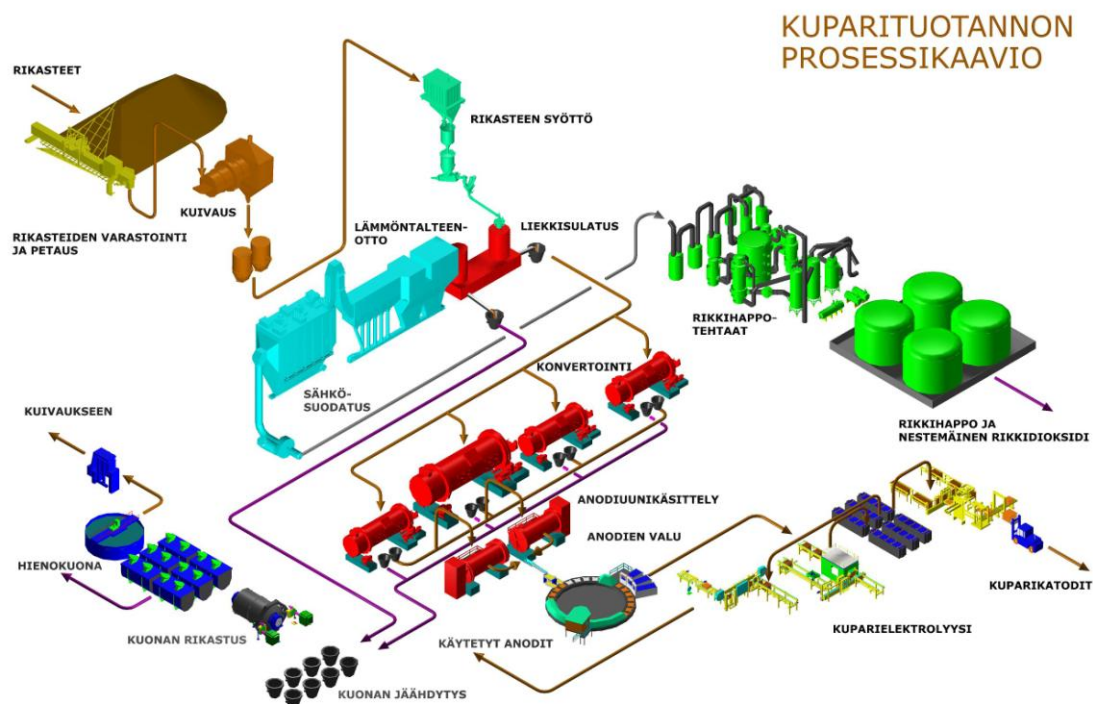
Boliden Harjavalta valmistaa kuparia ja nikkeliä ns. liekkisulatusmenetelmällä, jossa hyödynnetään sulfidisissa rikasteissa olevaa omaa energiasisältöä (S, Fe). Näin ollen ulkoisen energian tarve pienenee. Liekkisulatusmenetelmässä muodostuu rikkidioksidikaasua, josta valmistetaan rikkihappotehtaalla rikkihappoa ja nestemäistä rikkidioksidia. (Kuva 1.)

Rikasteessa oleva rikki palaa hapella rikastetun polttoilman avulla rikkidioksidiksi, joka johdetaan kaasuputkissa rikkihappotehtaalle jatkokäsittelyyn.

Rikin palamisen reaktioyhtälö:



Kuparin valmistuksen prosessikaavio:



Kuva 1 Kuparin valmistuksen prosessikaavio (Boliden Harjavalta esittelykalvosarja)

3 RIKKIHAPON VALMISTUS

Rikkihappoa valmistetaan sulatolta tulevista rikkidioksidipitoisista kaasuista. Kaasu- ja muodostuu nikkeli- ja kupariliekkiuuneissa sekä kuparikonverttereilla. Kaasut sisältävät runsaasti kiintoaineita joten ne on puhdistettava ennen rikkihappotehtaalle tuloa.

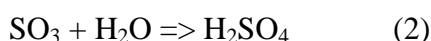
Kaasujen ensimmäinen puhdistaminen tapahtuu jätelämpökattilassa, jossa kaasu samalla myös jäähtyy. Jätelämpökattilan jälkeen on kuivasähkösuodatin, johon jää suurin osa kiintoaineesta. Tämän jälkeen kaasut ovat riittävän puhtaita ja jäähtyneitä johdettavaksi rikkihappotehtaalle.

3.1 Kaasujen pesu

Sulatolta tulevien kaasujen lämpötila on noin 350 °C, joten niitä pitää jäähdyttää vielä lisää. Kaasun lämpötila saa olla enintään 80 °C, koska pesuosaston lujitemuovivahvisteinen polypropyleenikaasuputkisto ei kestä kuumempaa kaasua. Suositus on, että kaasun lämpötila olisi 40-70 °C. Kaasun jäähdyttäminen tapahtuu pesutorni 1:ssä, jossa ei ole täytekappaleita. Kaasu johdetaan tornin alaosasta ylöspäin, kun n. 30 %:n rikkihappoliuos (= pesuhappo) suihkutetaan hajotinsuuttimien kautta vastavirtaan ylhäältä alaspäin. Kuuma kaasu jäähtyy nopeasti, kun samalla happoliuoksen mukana kaasusta poistuu myös kiintoainetta.

Pesutorni 1 on prosessin kannalta tärkeä, koska siinä poistuva kiintoaine pitää sisällään jatkoprosessin kannalta haitallisia aineita mm. arseenia. Kiintoaineet poistetaan selkeytysaltaan kautta pesuhappojen käsittelyyn.

Sulatolta tulevissa kaasuissa on mukana myös jonkin verran rikkitrioksidikaasua, joka tässä ensimmäisessä pesutornissa reagoi veden kanssa muodostaen rikkihappoa. Tämä taas aiheuttaa kiertävän pesuhappoliuoksen väkevöitymistä ja senkin vuoksi happoa pitää jatkuvasti siirtää pesuhappojen käsittelyyn.



Pesutorni 1:n jälkeen kaasut johdetaan toiseen pesuvaiheeseen (pesutorni 2), joka on muovisilla täytekappaleilla täytetty torni. Kaasun lämpötila sisään johdettaessa on n. 45-50 °C. Kaasu kulkeutuu tornin alaosasta kohti tornin yläosaa. Tornissa kiertävä happo kulkeutuu tornin yläosasta vastavirtaan tornin pohjalle. Täytekappaleiden tarkoituksena on saada mahdollisimman paljon kaasulle ja rikkihapolle kosketuspintaa. Rikkihappoliuoksen väkevyys tässä tornissa on n. 10 - 15 %. Pesutorni 2 tarkoituksena on poistaa lisää kiintoaineita, jotka tarttuvat happovirtaukseen mukaan täytekappaleiden pinnalta.

Pesutorni 2:n jälkeen rikkihappotehdas 6:lla on lopputyön kohteena oleva märkäsähkösuodatin. Sähkösuodattimesta kerrotaan enemmän omassa osiossaan. Sähkösuodatin on toiminnaltaan märkäsähkösuodatin, eli sähkösuodatin poistaa pääasiassa kos-

teutta. Kosteuden mukana poistuu siihen adsorboituneita kiintoaineita, sekä myös happosumuun absorboituneita aineita. Tätä sähkösuodatinta kutsutaan esisähkösuodattimeksi.

Esisähkösuodattimen jälkeen prosessissa on kolmas pesutorni, jota kutsutaan myös halogeenitorniksi. Kuten toinen nimitys jo paljolti kertoo, niin tornissa poistetaan kaasujen mukana kulkeutuvia halogeeneja. Halogeeneista yleisempiä ovat kloori ja fluori. Näiden poistaminen on jatkoprosessin kannalta olennaista, sillä kloori aiheuttaa korroosiota ja fluori aiheuttaa kontaktiparaatin katalyytin runkoaineessa eroosiota. Torni toimii samalla tavalla mitä 2. pesutornikin, eli vastavirtaperiaatteella. Kiertävän rikkihapon happopitoisuus saa olla maksimissaan 1,5 %. Happoa joudutaan kuitenkin laimentamaan jatkuvasti, ettei kloori ja fluoripitoisuudet nouse kylläisyystasolle.

Pesutorni 3:n jälkeen on ns. jälkisépösuodatin, jonka toimintaperiaate vastaa esisepösuodatinta. Rakenteeltaan suodattimen kennosto on tiheämpää, koska sisään menevä kaasukin on puhtaampaa. Sähkösuodattimen jälkeinen kaasu on optisesti kirkasta ja väritöntä, kun se pesuosastolle tullessa on savumaista.

3.2 Kaasujen kuivaus

Pesuosaston jälkeen kaasuissa kulkeutuu kosteutta, vaikka jälkisépösuodattimelle sitä suurin osa jääkin. Kontaktointilaitteistoa (missä tapahtuu rikkidioksidin reaktio rikkitrioksidiksi) varten kaasun pitää olla myös kuivaa. Kaasun kuivaus tapahtuu kahdessa vaiheessa, jossa ensimmäisellä vaiheella on myös toinenkin merkitys. Kuivaus tapahtuu esikuivaustornissa ja kuivaustornissa.

3.2.1 Esikuivaustorni

Esikuivaustornin tarkoituksena on poistaa kaasusta vettä, mutta toisena tarkoituksena on poistaa kaasussa liuenneena olevaa elohopeaa. Rikasteiden sisältämä elohopea höyrystyy kuumissa liekkiuunin olosuhteissa eikä poistu pesuosaston torneissa, vaan imeytyy kuivaustornien happoon. Elohopea ei saa päästä tuotehappoon, joten se on

poistettava ennen kontaktointivaiheeseen pääsyä. Esikuivaustornissa poistetaan kosteudesta yli 90 %. Tämä siksi, että saadaan kuivaustornissa pidettyä väkevyys vaadittavassa 99,2 %:ssa. Elohopea imeytyy parhaiten n. 99,2 % väkevyyseen rikkihappoon ja se pystytään poistamaan haposta erillisellä elohopeanpoistomenetelmällä. Tässä lopputyössä ei käsitellä tuota prosessia sen enempää.

Esikuivaustorni on myös täytekappaleilla täytetty vastavirtaperiaatteella toimiva torni. Kiertävän hapon väkevyys on kuitenkin 80 %, joka sitoo itseensä kosteutta ja kaasussa olevan elohopean. Koska kosteus laimentaa kiertävää happoa, niin sitä pitää jatkuvasti väkevöidä väkevällä rikkihapolla. Tämä happo saadaan prosessin imeytysosastolta

3.2.2 Kuivaustorni

Kuivaustorni on keraamisesti vuorattu torni, jossa on keraamiset täytekappaleet. Kiertävä kuivaustornin happo on väkevyydeltään 98,5 – 99,5 %. Esikuivaustornin läpi kulkeutuva kosteus absorboituu väkevään rikkihappoon. Kaasun mukana kulkeutuva loppu elohopea jää kuivaustornin happoon. Kuten esikuivaustornin happo, niin kuivaustornin happokin pyrkii laimenemaan. Happo vaihtuu kun sitä siirretään haponpuhdistusosastolle elohopeanpoistoon. Kuivaustornin happoa väkevöidään imeytysosaston hapolla.

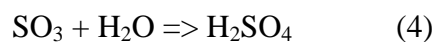
3.3 Kontaktointi ja imeytys

Kontaktointi tapahtuu prosessissa kahdessa eri vaiheessa. Ensimmäinen kontaktointivaihe tapahtuu kolmen eri katalyyttikerroksen kautta, jonka jälkeen kaasu tulee lähes kylläiseksi SO_3 kaasun suhteen. Ensimmäisen kontaktivaiheen jälkeen SO_3 kaasu otetaan talteen, eli imeytetään se veteen. Imeytys tapahtuu väli-imeytystornissa, jossa rikkitrioksidikaasu imeytyy 98 % rikkihappoon. Väli-imeytystornin jälkeen kaasu kulkeutuu uudelleen kontaktiparaatin neljänteen kerrokseen, jossa loppu SO_2 -kaasu reagoi SO_3 -kaasuksi. Tämän jälkeen on vielä loppuimeytystorni, jossa loppu SO_3 -kaasu imeytetään 98 % rikkihappoon (Kuva 2).

Rikkidioksidin palamisreaktio rikkiatrioksidiksi:

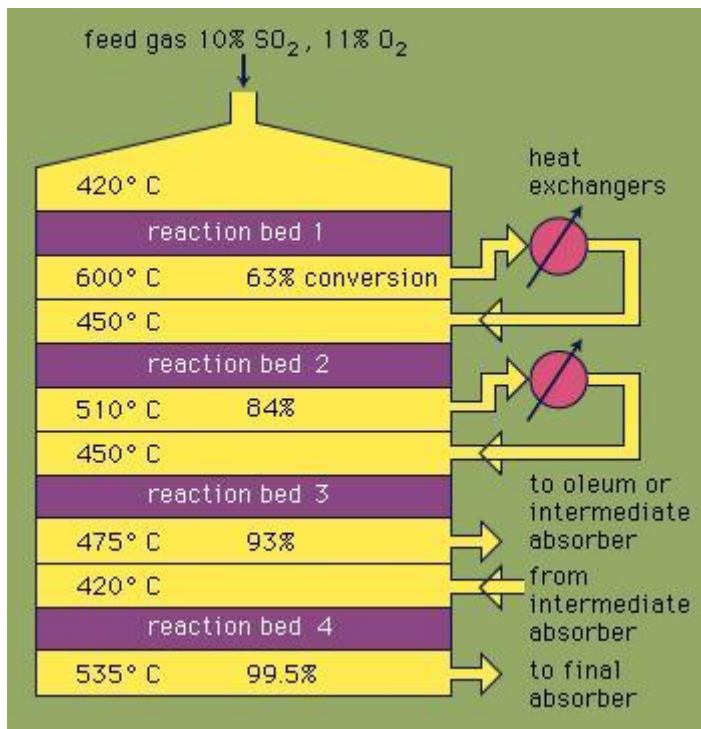


Rikkiatrioksidin imeyttämisreaktio veteen (jota on 98 % H_2SO_4 :ssä 2%):



Imeytystornit ovat vastavirtaperiaatteella toimivia torneja, joissa on keraamiset täytekappaleet. Reaktiot kontaktiparaatissa ovat eksotermisiä, joten rikkidioksidin reagoiminen rikkiatrioksidiksi ei tarvitse ulkopuolista energiaa.

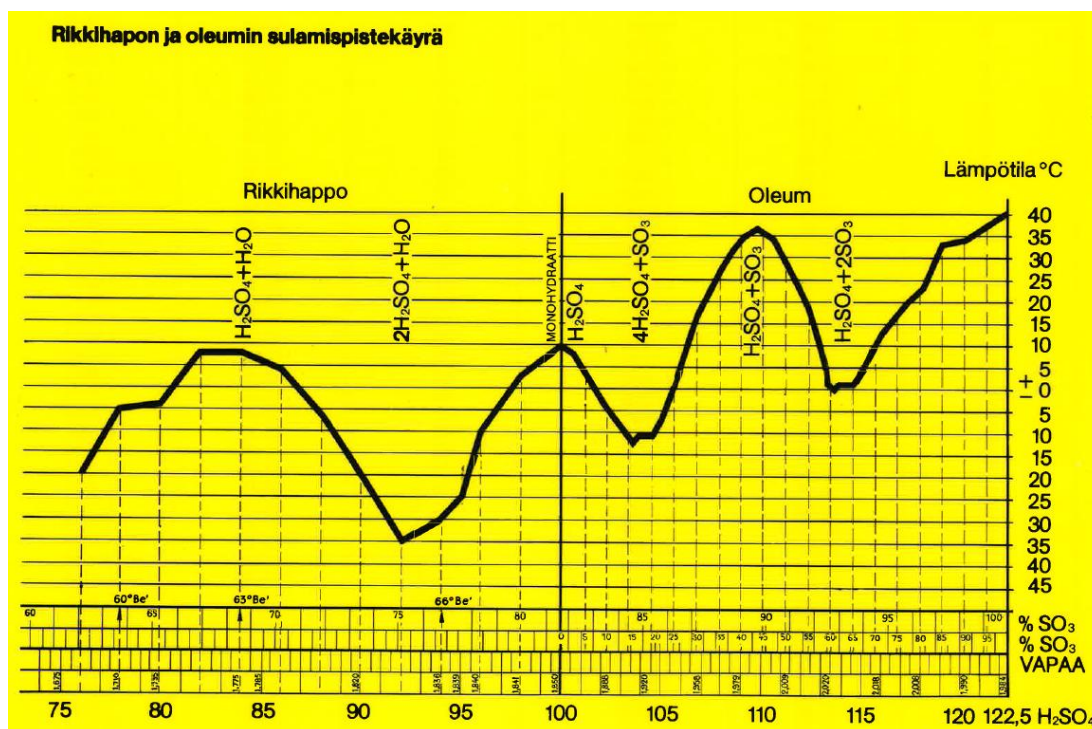
Imeytysvaiheessa muodostuu myös runsaasti lämpöä. Näin ollen molemmista saadaan talteen lämpöenergiaa, joka hyödynnetään kaukolämpönä tehdasalueella sekä Harjavallan kaupungille.



Kuva 2. Kaasun virtaus kaksoiskontaktiprosessissa (Encyclopedia Britannica, 2013)

3.4 Tuotehappo

Rikkihappo, joka tuotetaan imeytyksessä, on väkevyydeltään n 98,5 %. Happo on väkevyydeltään sellainen, että sen varastointi on Suomen oloissa hankalaa. Kuvassa 3 on esitetty miten rikkihapon sulamispiste vaihtelee väkevyyden mukaan.



Kuva 3. Rikkihapon ja oleumin sulamispistekäyrä (Lähde: Rikkihappotehdas)

Kuvasta 3 on havaittavissa, että väkevä 98 % rikkihappo jähmettyy lähellä 0°C. Sen vuoksi tuotehappo on laimennettava väkevyydeltään 93,5 %:iin. 93,5 % rikkihappo kestää jähmettymättä pakkasta jo -35 °C. Varastointi tapahtuu isoissa terässäiliöissä Harjavallassa.

4 MÄRKÄSÄHKÖSUODATUS (WET ELECTROSTATIC PRECIPITATOR, WESP)

Sumu- ja pisarapitoinen kaasu tulee yläosasta suodattimen sisään ja kulkee kahdesta reikälevystä, joka jakaa kaasun tasaisesti suodattimeen. Suodattimessa kaasu virtaa alaspäin läpi kollektoriputkien ja poistuu ulos keskitetysti pohjassa olevasta kaasu-

putkesta. Kaasun kulkeutuessa elektrodien ja kollektoriputkien väliseen voimakkaaseen sähkökenttään indusoi korkeaajännite-elektrodi hiukkaset kollektoriputken varaukselta vastakkaiseen varaukseen, jolloin hiukkanen kulkeutuu kohti putken pintaa. Kertyneet sumuhiukkaset tai pisarat muodostavat nestemäisen kalvon maadoitetun kollektoriputken pinnalle, joka valuu painovoiman avulla suodattimen pohjalla olevaan poistojärjestelmään (kuvat 4, 5 ja 6).

Sähköstaattinen kenttä on muodostettu muuntamalla matalajännitteinen vaihtovirta (AC) muuntajalla korkeaajännitteeksi, ja sitten korjattu sitä tasasuuntaajalla tasavirraksi (DC). Tasasuuntaista sähkövirtaa toimitetaan järjestelmän suurjännite-elektrodeihin, jotka on kannatettu tasavälein sijoitettujen kollektoriputkien keskelle. Korkeaajännitejärjestelmä on eristetty kollektoriputkista erityisin posliinieristein.

Kaasun puhdistamisessa sähkösuodattimella puhdistusmekanismissa tapahtuu seuraavat vaiheet:

1. Kollektoriputkien sisällä oleva kaasu ionisoituu elektronisella varauksella suureen varauseroon.
2. Negatiivinen sähkövaraus indusoidaan kaasuvirtauksessa olevien hiukkasiin, jotka ionisoituvat kulkeutuessaan ionisaatiokentän läpi.
3. Negatiivisesti varautuneet hiukkaset kulkeutuvat hitaasti sähköstaattisen vetovoiman vaikutuksen alaisena kohti maadoitettuja kollektoriputkia. Järjestelmään on annettava riittävä viipymäaika, ennen kuin hiukkaset irtoavat kollektoriputkista.
4. Negatiivisesti varautuneet hiukkaset törmäävät lopulta kollektoriputken pintaan, jossa ne menettävät välittömästi sähkövarauksensa.
5. Kerätty hiukkanen pysyy kollektoriputken pinnalla kostean pinnan pintajännityksen avulla.
6. Hiukkaset poistetaan lopuksi järjestelmästä, kun se liukuu painovoiman vaikutuksesta hitaasti kollektoriputken seinämää pitkin alas ja lopulta putoaa ”jäteliuokseen” ja sieltä jälkikäsitteilyyn.

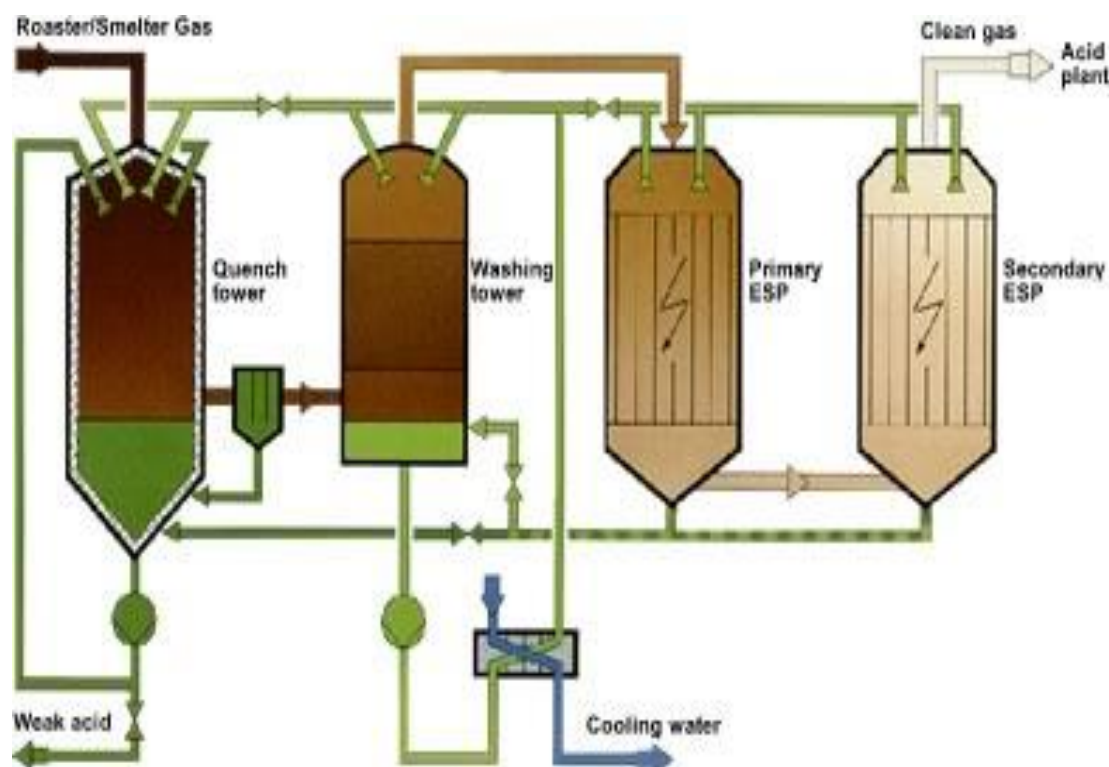
HUOM:

WESP ei voi erottaa kaasumaisia epäpuhtauksia, vaan ainoastaan kaasuissa olevia aerosoleja ja hiukkasia.

4.1 Sähkösuodattimessa käytetyt materiaalit

Sähkösuodattimen runko on terästä, joka on sisäpuolelta vuorattu lyijyllä. Lyijy liukenee huonosti laimeisiin happoihin, koska laimeat hapot muodostavat suoloja, jotka estävät hapon syövyttävää vaikutusta. Maadoitetut kollektoriputkiniput on valmistettu PPsEL muovista. PP on lyhenne polypropyleenistä ja sEL on lyhenne saksankielisistä sanoista schwerentflammbar, elektrisch leitfähig, joka tarkoittaa palosuojattua/hitaasti palavaa, sähköä johtavaa. Kollektoriputkien sisällä olevat elektrodilangat ovat terästä ja ne on vuorattu lyijyllä. Sähkösuodattimen kaasunjakolevyt ovat PP-muovia, kuten myös sähkösuodattimen kostutus- ja hapotusputket.

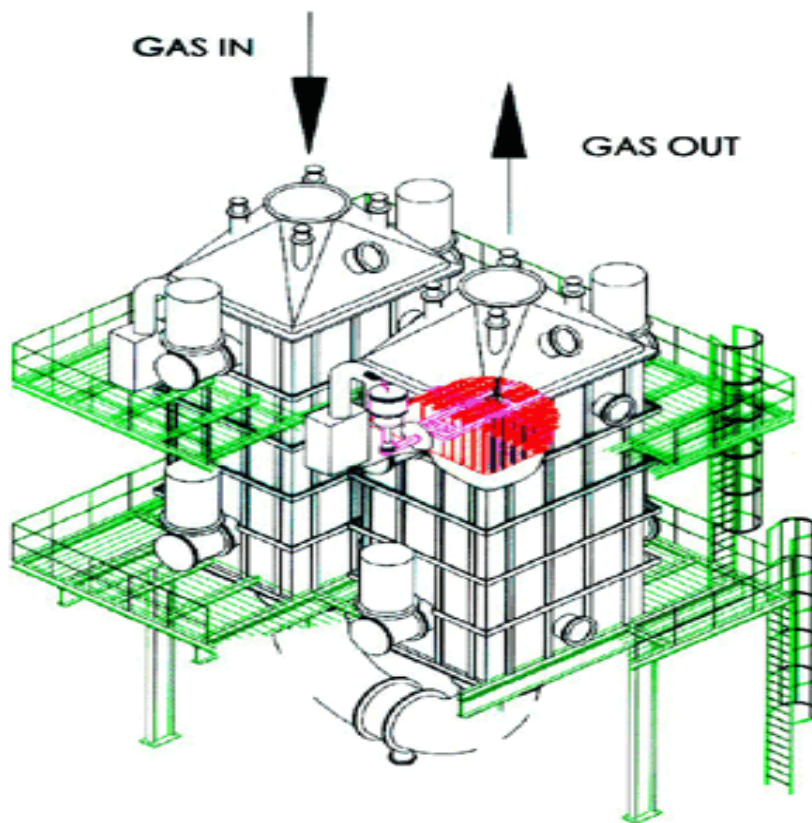
4.2 Rikkihappotehtaan pesuosaston ja märkäsähkösuodattimen prosessikaavio- ja laitteistokuvia (kuvat Hugo Petersen, 2009):



Kuva 4 Pesuosaston ja sähkösuodatuksen prosessikaavio (Hugo Petersen, 2009)



Kuva 5 Sähkösuodatinyksiköt (Hugo Petersen, 2009)

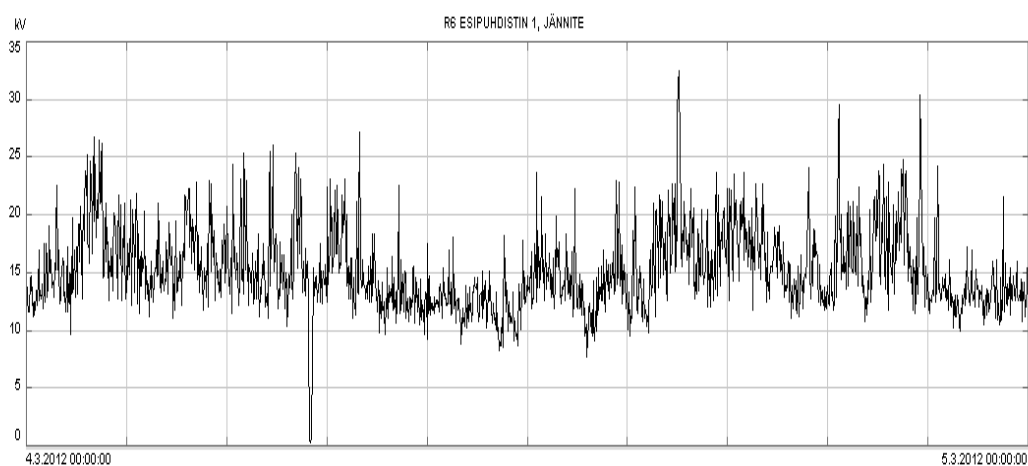


Kuva 6 Märkäsähkösuodatinyksiköt (Hugo Petersen, 2009)

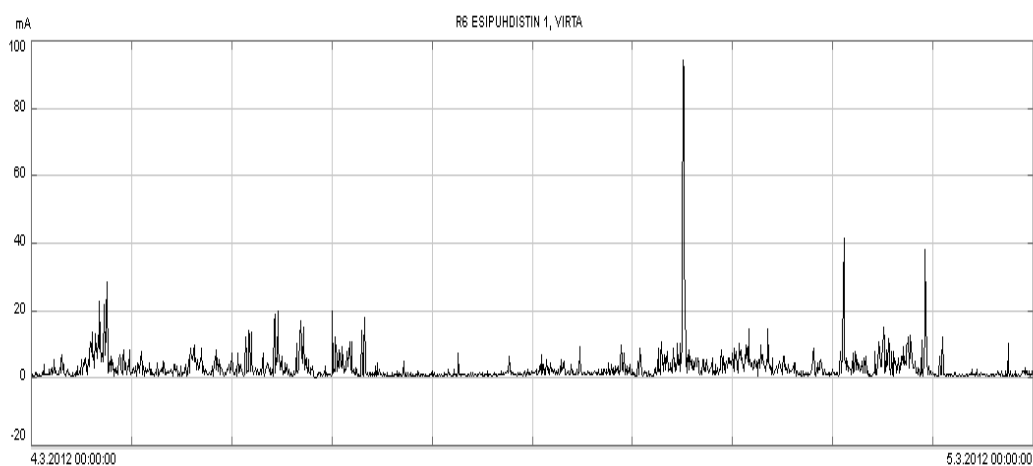
5 SÄHKÖSUODATTIMEN PERUSKORJAUKSEN TARVE

5.1 Investoinnin tarkoitus

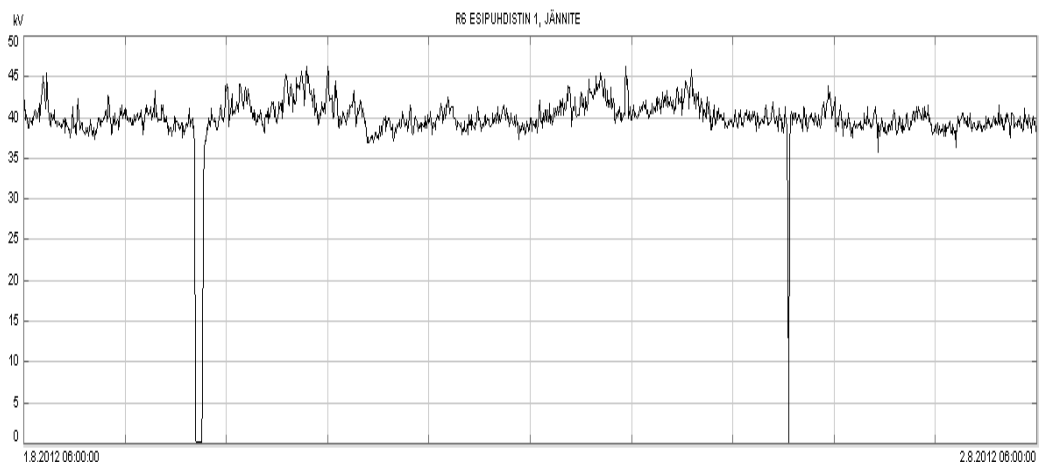
Investoinnilla korvattiin vuonna 1984 rakennettu ja vuonna 1994 peruskorjattu märkäsähkösuodatin. Vanhan suodattimen erotustehokkuus ei ollut enää hyväksyttävällä tasolla ja suodatin oli pullonkaulana kaasun käsittelyssä, aiheuttaen jatkoprosessissa korroosiota ja tukkeutumisia. Sähkösuodattimen erotustehokkuudesta kertoo sähkösuodattimen jännitteen ja virranmittauksen tasot. (kuvat 7, 8, 9 ja 10)



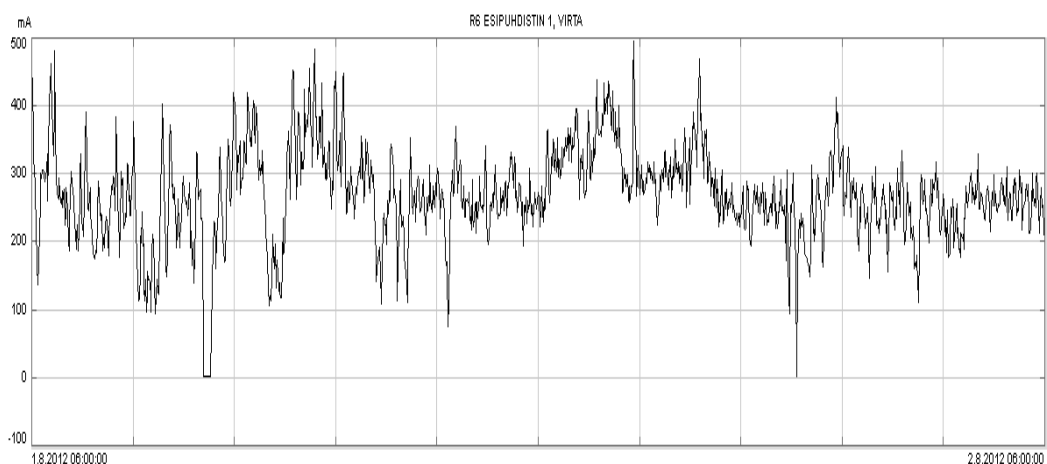
Kuva 7. Rikkihappotehdas 6 vanhan sähkösuodattimen jännitteenmittaus



Kuva 8. Rikkihappotehdas 6 vanhan sähkösuodattimen virranmittaus (mA)



Kuva 9. Rikkihappotehdas 6 uuden sähkösuodattimen jännitteen mittaus (kV)



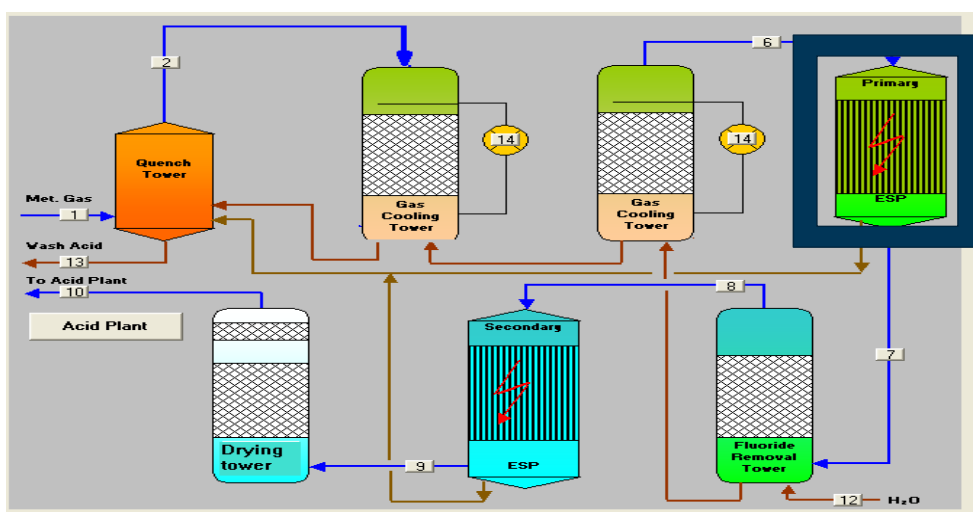
Kuva 10. Rikkihappotehdas 6 uuden sähkösuodattimen virranmittaus (mA)

Kuten kuvista 7 ja 8 havaitaan, niin jännitteen taso on kohtuullinen (n. 18 kV), mutta virranmittauksen taso on alhainen (lähes 0 mA). Jännitteen ja virran määrien pitäisi kuitenkin olla kuvien 9 ja 10 tasoilla, eli n. 40 kV ja n. 300 mA, jotta puhdistustehokkuus olisi hyvällä tasolla. Sähkösuodattimen teho määräytyy näiden kahden tulosta, joten vaikka jännite on hyvällä tasolla, niin virran ollessa lähellä nollaa, niin näiden kahden tulokin on lähellä nollaa. Niin ollen sähkösuodattimessa ei muodostu tehokasta ionisoivaa kenttää.

Investoinnilla muutettiin myös sähkösuodattimen rakennetta. Vanha rakenne oli sisältä levytyyppinen, uuden rakenne tehtiin putkityyppiseksi. Muutos tehtiin säilyttä-

en vanha runkorakenne ja vuoraus. Samalla kaasunkäsittelykapasiteettia saatiin lisää n. 20 %. Vanha levytyyppinen rakenne aiheutti hankaluuksia sähkösuodattimen puhdistamiseen, koska levyt muodostivat kennoja, josta epäpuhtaudet eivät irronneet hapotuspesussa riittävästi. Putkimaisessa rakenteessa huuhteleva happo jakaantuu tasaisesti putken pinnalle puhdistuen sen kauttaaltaan. Lisäksi elektrodilanka on putken keskellä, jolloin ionisoiva kenttä on joka puolella yhtä hyvä ja parantaa erotustehokkuutta. (Kuva 11)

Kaasun pesuosaston laitteet. Uusittu suodin oikealla ylhäällä kehystettynä



BOLIDEN

Boliden Harjavalta Oy

2

2012-12-07

Kuva 11. Uusitun sähkösuodattimen sijoittuminen prosessiin (kuva Hugo Petersen GmbH:n lähettämästä tarjousmateriaalista)

5.2 Sähkösuodattimen käyttöönottokoulutukset ja riskien arviointi

Perehdytyskoulutuksia järjestettiin sähköautomaation käyttöhenkilöille. Käyttöhenkilökunnalle ei koulutusta katsottu tarpeelliseksi järjestää, koska uuden sähkösuodattimen toiminnallisuus ei muuttunut vanhaan verrattuna.

Riskitarkasteluja tehtiin projektin aikana neljä. Projektin aikana kirjattiin kaksi vaaratilannetta. Tapaturmia ei projektin aikana sattunut yhtään. Sähkösuodattimen asennustyö onnistui suunnitelmien mukaisesti.

6 KOKEELLINEN OSIO

Sähkösuodattimen toimimattomuus oli jo virta- ja jännitemittauksin nähtävissä, mutta tämä oli vielä tarkoitus todentaa laboratoriomittauksin. Tavoitteena ei ollut kokeellisesti todistaa mitään absoluuttista kosteusmäärää, koska olosuhteet eivät prosessissa ole koskaan niin stabiilit, että rinnakkain vertailukelpoisia tuloksia voitaisiin saada. Tarkoitus oli havainnoida vanhan sähkösuodattimen erotuskyvyn heikkous ja uuden sähkösuodattimen takuuarvojen toteutuminen.

6.1 Analyysituloksia vanhalla ja uudella sähkösuodattimella

Taulukoissa 1 ja 2 on kaasun kosteusmittauksia vanhan sähkösuodattimen ja uuden sähkösuodattimen käytön aikana. Mittausolosuhteet yritettiin saada mahdollisimman identtisiksi kaasumäärien suhteen, jotta olisivat keskenään vertailukelpoisia.

Taulukko 1: Esisähkösuodattimen kosteusmittaukset ennen uusimista

pvm	Klo	Kaasumäärä suodatimelle	H ₂ SO ₄ sumu mg/Nm ³	H ₂ SO ₄ sumu mg/Nm ³
		Nm ³ /h (ka.)	ennen suodatinta	jälkeen suodattimen
11.5.2012	12:36 - 12:54	33 500	1780	
11.5.2012	12:31 - 12:58	33 300		1990

Taulukko 2: Esisähkösuodattimen kosteusmittaukset uusimisen jälkeen

Pvm	Klo	Kaasumäärä suodatimelle	H ₂ SO ₄ sumu mg/Nm ³	H ₂ SO ₄ sumu mg/Nm ³
		Nm ³ /h (ka.)	ennen suodatinta	jälkeen suodattimen
24.8.2012	9:21 - 9:40	33 400	4280	
24.8.2012	9:25 - 9:35	34 000		110
31.8.2012	Ei kellonaikaa		6080	
				76

Kuten taulukosta 1 ja 2 nähdään, niin vanhan sähkösuodattimen osalta ei erotuskykyä ollut ollenkaan, kun taas uuden osalta mittaustulokset osoittavat erotuskyvyn olevan 98 % suodattimeen tulevan kaasun kosteusmäärästä.

Taulukoissa 3 ja 4 on kaasun kosteusmittauksia jälkिसähkösuodattimen osalta. Jälkисähkösuodatin on pesutorni 3:n jälkeen. Pesutorni 3 pesuhappoliuoksen analyysitulokset indikoivat esisähkösuodattimen toimintaa.

Taulukko 3: Jälkисähkösuodattimen kosteusmittaukset ennen uusimista

pvm	Klo	Kaasumäärä sähkösuodattimelle	H ₂ SO ₄ sumu mg/Nm ³	H ₂ SO ₄ sumu mg/Nm ³
		Nm ³ /h (ka.)	ennen suodatinta	jälkeen suodattimen
11.5.2012	10:51 - 11:11	35 000	615	
11.5.2012	10:48 - 11:15	35 000		81

Taulukko 4: Jälkисähkösuodattimen kosteusmittaukset uusimisen jälkeen

pvm	Klo	Kaasumäärä sähkösuodattimelle	H ₂ SO ₄ sumu mg/Nm ³	H ₂ SO ₄ sumu mg/Nm ³
		Nm ³ /h (ka.)	ennen suodatinta	jälkeen suodattimen
21.8.2012	Ei kellonaikaa		7025	
21.8.2012	Ei kellonaikaa			32
6.9.2012	9:58-10:15	25 000	88	
6.9.2012	9:51-10:19	25 000		67
6.9.2012	11:52-12:08	30 200	338	
6.9.2012	11:46-12:11	30 200		47

Kosteusmittauksien vanhan suodattimen osalta oli vaikeuksia saada, koska mittaukset piti suorittaa ennen vuosihuoltoseisokkia ja erinäisten laiterikkojen vuoksi tehdas oli useaan eri otteeseen pysähdyksissä. Yhteen ainoaan jaksoon tuli pitempi käyntijakso, jossa mittaukset saatiin tehtyä. Suodattimen toimimattomuus tiedettiin, joten mittauksilla oli vain tarkoitus vahvistaa asiaa.

6.2 Kosteuden määrittäminen rikkihappotehtaan kaasusta (analysointiperiaate)

6.2.1 Soveltamisala ja -periaate

Menetelmä soveltuu alle 1000 mg/m^3 kosteuspitoisuuksien määrittämiseen. Menetelmä perustuu fosforipentoksidin kykyyn absorboida kosteutta. Kerätty kosteus saadaan punnitsemalla näyteputket ennen ja jälkeen näytteenoton. Rotametrillä saadaan kaasunvirtaus, jonka perusteella voidaan laskea näytteenoton aikana virrannut kaasumäärä. Analysointimenetelmässä tarvittava reagenssi on fosforipentoksidi (P_2O_5).

6.2.2 Kaasunkosteusmittauksen suoritus

6.2.2.1 Näytteenotto ja esikäsittely

Lämpökaapissa (105°C) kuivatut hanalliset U-putket "pakataan" fosforipentoksidiin kastetuilla lasivillatupoilla ja noin 2 cm:n paksuisella kerroksella fosforipentoksidia. Päälimmäiseksi laitetaan puhdas lasivillakerros ja rasvataan huolellisesti hanat. Putket kyllästetään rikkidioksidilla ennen kosteusanalyysiin ottoa.

Kyllästäminen tapahtuu laboratoriossa tai rikkihappotehtailla imemällä noin 10 - 12 % rikkidioksidia sisältävää kaasua putkien läpi noin $0.1 - 0.2 \text{ m}^3$. Kyllästämisen jälkeen pyyhitään U-putket huolellisesti ulkopuolelta ja laitetaan eksikaattoriin muutamaksi tunniksi. Punnituksen ja merkinnän jälkeen putket ovat analyysivalmiit.

6.2.2.2 Kaasun kosteuden määrittäminen

Putkeen, josta kosteus määritetään, liitetään näytteenottolaitteisto. Laitteisto koostuu milliporesuotimesta, joka erottaa kaasusta rikkihappopisarat. Sen jälkeen on 2 kpl fosforipentoksidiputkia ja näiden jälkeen pumppu ja rotametri. Mittauspaikoissa, joissa on riittävä kaasunpaine, voidaan käyttää vapaata virtausta ilman pumppua.

Mittauslaitteisto on määrävälein kalibroitava ja se tapahtuu tarkistamalla ajoittain rotametri kaasukellon avulla mittauksen alussa. Kaasukelloa ei voi käyttää mittauksessa jatkuvasti, koska se ei kestä väkevää rikkidioksidikaasua pitkäaikaisessa mittauksessa.

6.2.2.3 Tuloksen laskenta

$$Kosteus, mg/m^3 = \frac{\text{putkien painon lisäys, mg}}{\text{kaasumäärä, m}^3}$$

Kosteus, mg/m ³ =	Kaasun mukana kulkeutuva kosteus määrä virtaavaa kaasukuutiometriä kohti.
Putkien painon lisäys, mg =	Putken sisälle kertyneen kosteuden määrä milligrammoina.
Kaasumäärä, m ³ =	Putken läpi imetty kaasumäärä kuutiometreinä.

6.3 Vaikutukset jatkoprosessiin ja tuotehappoon

Analyysitulosten perusteella ennen sähkösuodatinta olevan kaasun kosteuspitoisuus on erittäin korkea. Kosteus muodostuu pääosin happo/vesisumusta, joka kuljettaa mukanaan sekä kiinteitä että kaasumaisia epäpuhtauksia. Haitallisimpia epäpuhtauksia ovat sumussa absorboituneena olevat kloridit ja fluoridit, mutta myös mukana kulkeutuvat kiinteät epäpuhtaudet.

Jatkoprosessin kannalta kiinteät epäpuhtaudet aiheuttavat tukkeutumisia täytekappaleissa, sekä kontaktiosaston katalyyteissä. Vakavamman vaurion aiheuttavat edellä mainitut kloridit ja fluoridit, joiden vaikutukset näkyvät vasta pitimmällä aikajaksolla. Kloridit aiheuttavat prosessin teräslaitteissa korroosiota, joka aiheuttaa laitevaurioita esiintyen kaasu ja happovuotoina. Fluoridit ovat merkittävä ongelmien aiheuttaja itse kontaktiosan katalyyttien tuhoajana. Katalyyttien runkoaines muodostuu keraamisesta aineksesta ja fluoridit murentavat tätä keramiikka-ainesta tehokkaasti. Katalyyttien mureneminen aiheuttaa katalyyttikerroksen tukkeutumista ja näin ollen aihe-

uttaa laitteistoon suurta painehäviötä. Lisäksi rikkihappotehtaan imeytystornien ja säiliöiden sisustat on vuorattu keraamisilla tiilillä ja näin ollen fluoridien kulkeutuesssa hapon joukkoon aiheutuu eroosiota myös näissä keraamisissa vuorauksissa.

Kun kaasujen kosteustaso saadaan alennettua esisähkösuodattimessa riittävän alas, tämän seurauksena edellä mainitut haitat voidaan minimoida. Nyt uudella suodattimella saadut mittaustulokset osoittavat näin tapahtuvan ja voidaan olettaa jatkoprosessin säilyvän paremmassa kunnossa kaasujen käsittelyä ajatellen.

Itse tuotehappoon ei suoranaista vaikutusta ole laboratorioanalyysienkään perusteella havaittavissa, eikä näin edes oletettu tapahtuvan. Mutta pitemmällä aikajaksolla siinäkin voi olla näkyvissä parannusta, koska korroosion vaikutuksesta tuotehappoon liukenee putkistoista mukaan rautaa, joka heikentää hapon laatua.

6.4 Pesuhappoanalyysit R6 tehtaan pesuosastolla ennen ja jälkeen sähkösuodattimen uusimisen

Taulukko 5: Pesutorni 3:n rikkihappoliuoksen analyysit vanhalla sähkösuodattimella

PESUOSASTO TEHDAS 6				
Pesutorni 3				
Vuosi	H2SO4	As	F	Cl
2012	%	%	mg/l	mg/l
Tavoite=>	<1		<150	<100
pvm				
Ennen sähkösuodattimen uusimista				
4.1.	1,5	0,037	230	70
11.1.	2,2	0,041	350	100
18.1.	3,0	0,029	420	110
25.1.	3,4	0,036	440	170
1.2.	2,6	0,044	230	110
8.2.	2,9	0,034	340	170
15.2.	3,2	0,043	430	20
22.2.	2,4	0,039	315	160
29.2.	1,7	0,038	205	60
7.3.	3,1	0,042	400	210
14.3.	2,1	0,035	210	110
22.3.	1,2	0,017	160	240
28.3.	2,2	0,024	270	170
4.4.	2,7	0,031	230	65
11.4.	2,3	0,031	320	20
18.4.	2,3	0,030	370	90
25.4.	1,9	0,019	330	120
2.5.	2,1	0,033	280	85
9.5.	1,8	0,007	140	70
ka	2,3	0,032	298,4	113,2

Taulukko 6: Pesutorni 3:n rikkihappoliuoksen analyysit uudella sähkösuodattimella

	Pesutorni 3			
Vuosi	H ₂ SO ₄	As	F	Cl
2012	%	%	mg/l	mg/l
Tavoite=>	<1		<150	<100
pvm				
Sähkösuodattimen uusimisen jälkeen				
13.6.	2,2	0,013	210	25
20.6.	0,8	0,002	250	20
27.6.	0,7	0,004	280	35
11.7.	0,6	<0,002	76	<10
18.7.	0,9	0,004	150	15
25.7.	0,5	0,004	210	10
1.8.	0,5	0,001	120	10
8.8.	0,7	0,001	380	20
15.8.	0,5	0,004	90	<10
22.8.	1,0	0,007	180	30
29.8.	0,6	0,001	55	<10
5.9.	0,5	0,002	150	15
12.9.	0,7	0,002	315	30
19.9.	0,8	0,002	220	35
26.9.	0,5	<0,002	100	<10
3.10.	0,7	0,002	260	35
ka	0,8	0,004	190,4	23,3

Taulukosta 5 ja 6 nähdään, että pesutornissa kiertävän hapon fluoridipitoisuus on lähes puolittunut ja kloriditaso on laskenut viidesosaan aiemmasta tasosta. Lisäksi arseenitasokin on laskenut lähes 90 % aiemmasta. Aivan suoraa johtopäätöstä ei kuitenkaan voi tehdä, sillä sulatolle syötettyjen raaka-aineiden vastaavien epäpuhtauksien tasosta ei ole tietoa.

Kuvan 12 kuvaajasta nähdään sähkösuodattimen paremman toiminnan vaikutuksen 3. pesutornin väkevyyteen. Koska pesutorni 2:sta kulkeutuu vähemmän n. 15 % väkevyydestä rikkihappoliuosta läpi esisähkösuodattimen, niin rikkihapon väkevyys ei 3. pesutornissa enää nouse. Sähkösuodattimen uusiminen ajoittui ajanjaksolle 9.5. – 4.6.2013.



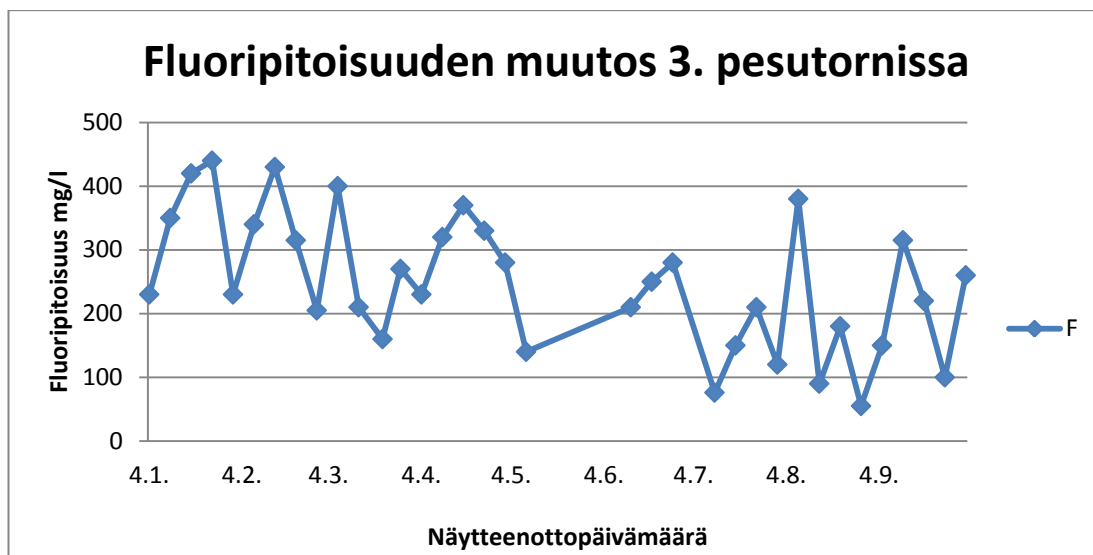
Kuva 12. Rikkihappoväkevyyden muutos 3. Pesutornissa

Kuvan 13 kuvaaja osoittaa sähkösuodattimen vaikutuksen pesuhappotorni 3:n rikkihappoliuoksen arseenipitoisuuteen.



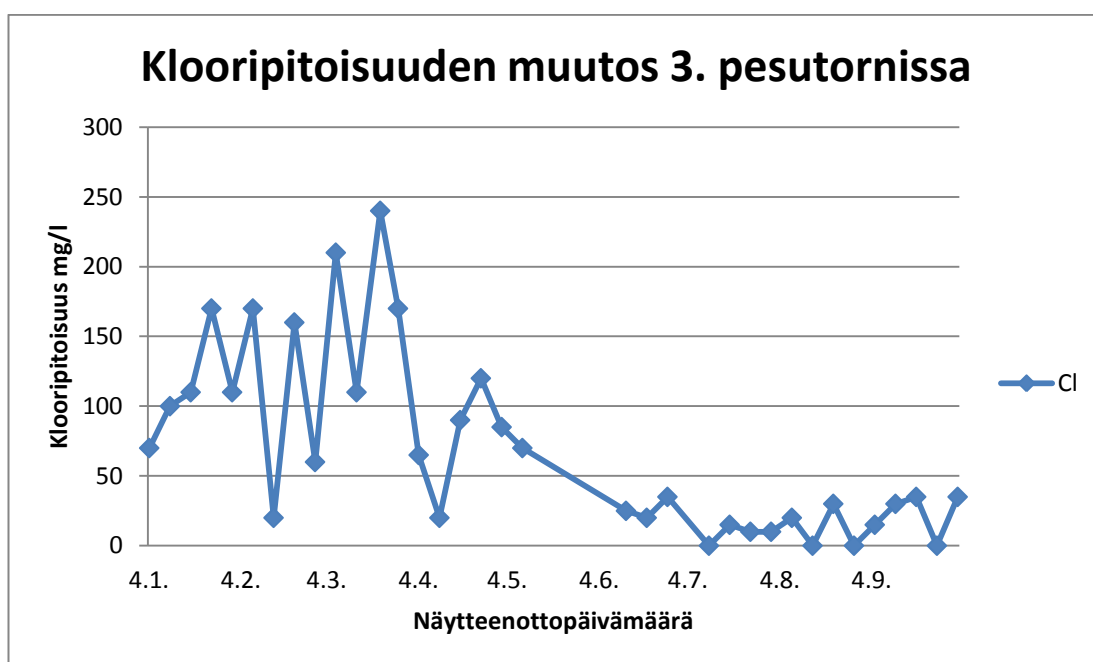
Kuva 13. Arseenipitoisuuden muutos 3. Pesutornissa

Kuvan 14 kuvaajasta nähdään miten pesutorni 3:n fluoripitoisuus on alentunut sähkösuodattimen uusimisen jälkeen. Kosteuden mukana kulkeutuva fluori on vähentynyt, kun sähkösuodattimen toiminta on parantunut.



Kuva 14. Fluoripitoisuuden muutos 3. Pesutornissa

Kuva 15 kuvaajasta ilmenee 3. pesutornin kiertohappoliuoksen klooripitoisuuden aleneminen sähkösuodattimen toiminnan parantuessa.



Kuva 15. Klooripitoisuuden muutos 3. Pesutornissa

7 JOHTOPÄÄTÖKSET

Rikkihappotehtaan toiminnan kannalta on tärkeää, että sulatolta tulevat kaasut saadaan puhdistettua mahdollisimman hyvin. Sulaton kaasuissa tulee mukana sekä kiinteitä että kaasumaisia epäpuhtauksia, jotka vaikuttavat rikkihappotehtaan prosessiin, laitteisiin kuin myös tuotehappoon.

Sähkösuodattimen uusiminen tuli ajankohtaiseksi, koska vanhan suodattimen erotuskyky ei ollut enää riittävä ja se havaittiin jo pelkästään jännite ja virtamittauksista. Sähkösuodattimen virrat olivat jo olleet pitkään alhaalla, joten kaasun puhdistumisenkaan ei enää ollut tehokasta. Suodattimen uusimisen jälkeen kaasun kosteus putosi olennaisesti ja näin ollen epäpuhtauksienkin kulkeutuminen jatkoprosessiin laski.

Laboratoriomittaukset osoittivat uuden suodattimen erotustehokkuuden olevan toimittajan lupaamien arvojen mukainen, joten sen katsottiin täyttävän takuuajo-arvot. Itse kiintoaineiden ja fluoridien ja kloridien määrän mittaaminen ei ollut tarpeen, koska niistä ei olisi saanut vertailukelpoisia tuloksia. Epäpuhtauksien määrän vaihtelut ovat prosessissa suuret, riippuen sulatolle syötettävien rikasteiden epäpuhtauksien pitoisuuksista, sekä myös rikkihappotehtaalte tulevan kaasun määrästä. Kosteuden kulkeutuminen prosessissa eteenpäin on suoraan verrannollinen epäpuhtauksien määrään, joten kun erotusaste sähkösuodattimella parantui, niin epäpuhtauksien kulkeutuminen eteenpäin väheni.

Jatkoprosessin kannalta haitallisimpien epäpuhtauksien (kloridit ja fluoridit) määrän aleneminen ei näy välittömästi jatkoprosessissa, koska niiden vaikutukset ovat hitaita ja näkyvät vasta kuukausien päästä. Kun niitä saadaan kaasusta pois sähkösuodattimella, niin voidaan olettaa katalyyteille ja putkistoille pitempää käyttöikää. Katalyyttien kuntoa seurataan määrävälein tapahtuvien painehäviömittauksin.

Tuotehappoon ei tällä suodattimen uusimisella ole nähtävissä vaikutusta. Mahdollinen vaikutus näkyy tuotehapon rautapitoisuuden muutoksena, mutta siinäkin putkistosta liukeneva rauta näyttää sen verran pientä osuutta, ettei sitä pystytä osoittamaan suodattimen toiminnasta johtuvaksi.

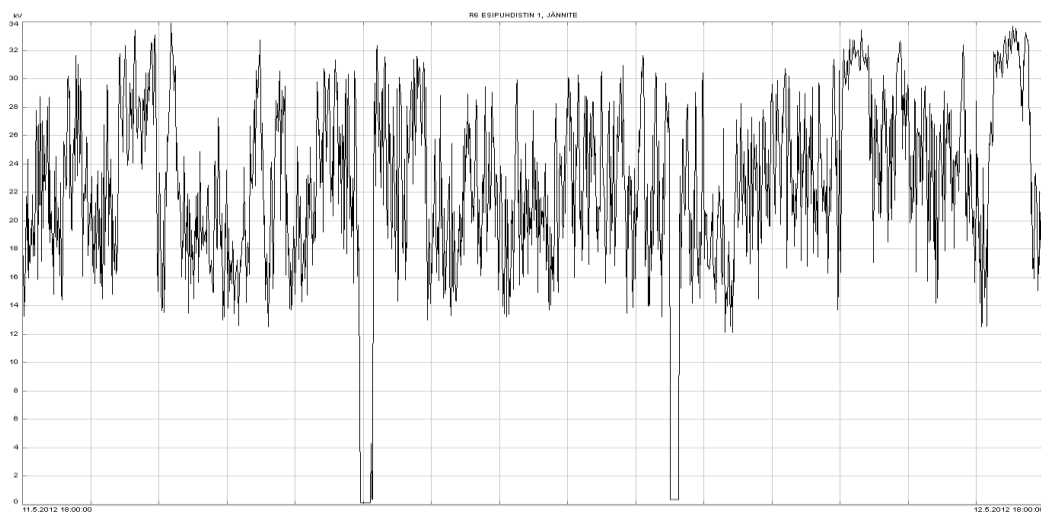
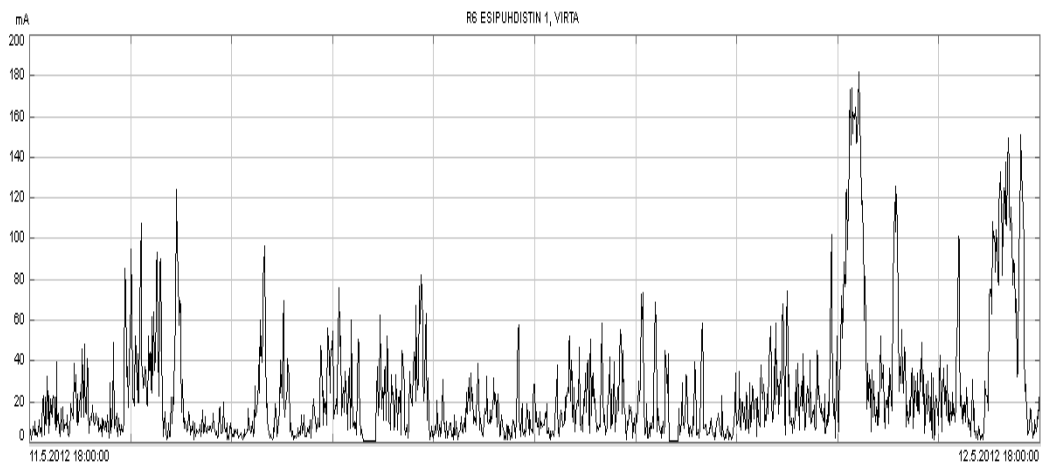
Käyttöönoton jälkeen sähkösuodatin on toiminut moitteettomasti. Sähkösuotimen erotustehokkuus on selkeästi takuuarvoa parempi. Toimittajan antama takuuarvo oli >90%, takuumittauksessa erotustehokkuus oli 98 %.

LÄHTEET

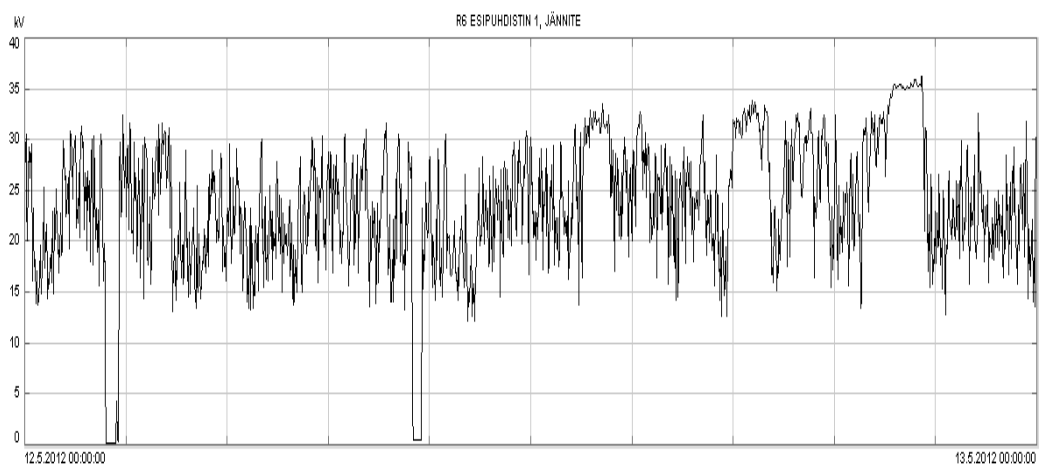
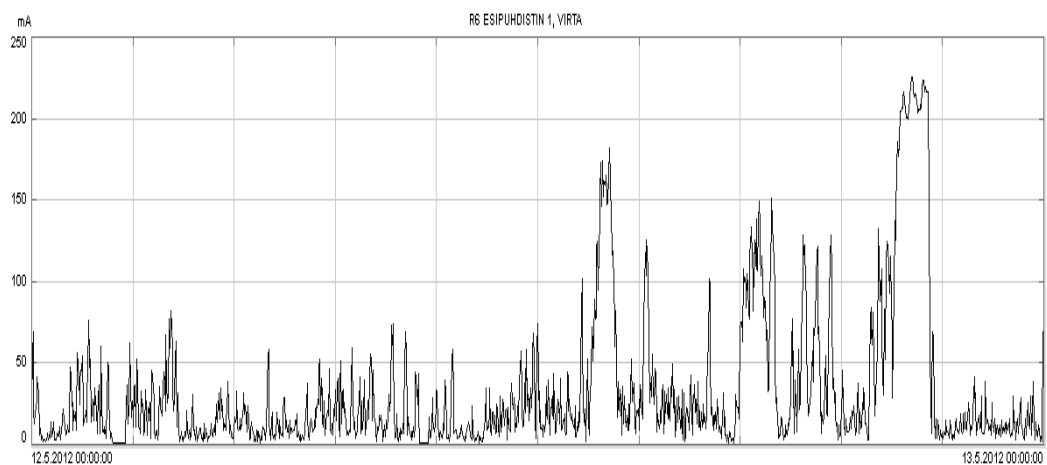
1. *Boliden Harjavalta Oy esittelykalvosarja*
2. *Boliden Harjavalta Oy:n tuotantoprosessit, teoria osa 2 koulutusmoniste, 2006, Outokumpu Technology Research Center*
3. *Laitteiston toimittaja Hugo Petersenin kustannusarvio/tarjous rikkihappotehdas 6 märkäsähkösuodattimen uudistamisprojektista. Quotation-No.: 1008-03, Date: 05th December 2011*
4. *Analysointimenetelmän periaate: Boliden Harjavalta Oy:n toimintajärjestelmäkuvaukseen rikkihappotehtaan kaasujen kosteusmittausperiaatteeseen (6. Työohjeet\Laboratorio\Ympäristö-, kaasu- ja pölyanalyysit)*
5. *Hugo Petersen www-sivut 2009. Viitattu 31.12.2012. <http://www.hugo-petersen.de/englisch/technologie/gas.html>*
6. *Hugo Petersen www-sivut 2009. Viitattu 31.12.2012. <http://www.hugo-petersen.de/englisch/technologie/elektro.html>*
7. *Pauli Kuisman loppuraportti sähkösuodattimen toiminnasta.*
8. *Encyclopedia Britannica, 2013. Viitattu 14.1.2013. <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/572815/sulfuric-acid>*
9. *Wikipedia, 2013. Viitattu 14.1.2013. <http://fi.wikipedia.org/wiki/Lyijy>*

LIITTEET

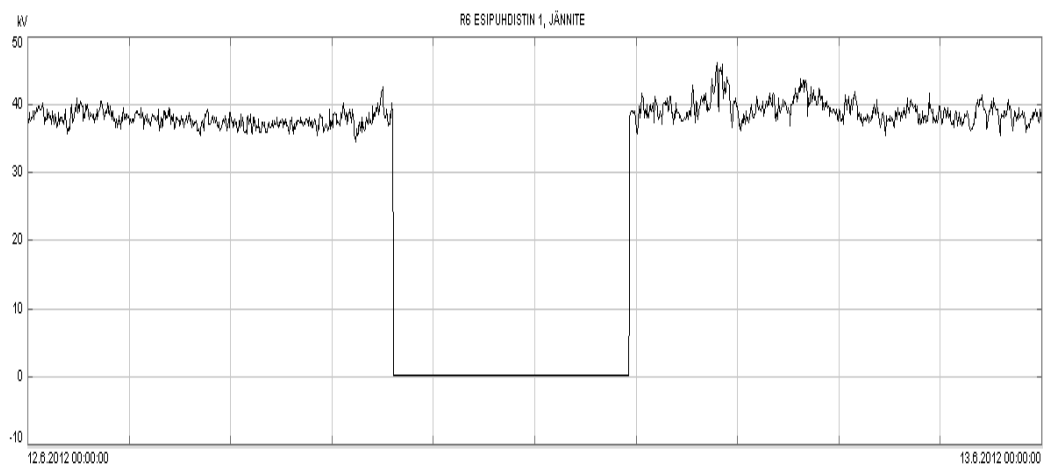
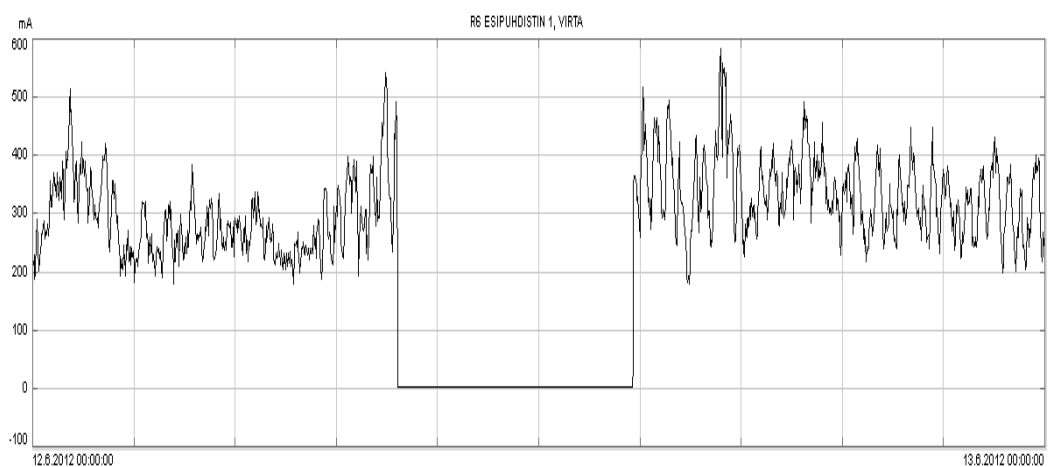
LIITE 1. Sähkösuodattimen virran ja jännitteen mittaustuloksia ennen sähkösuodattimen uusimista.



LIITE 2. Sähkösuodattimen virran ja jännitteen mittaustuloksia ennen sähkösuodattimen uusimista.



LIITE 3. Sähkösuodattimen virran ja jännitteen mittaustuloksia sähkösuodattimen uusimisen jälkeen.



LIITE 4. Sähkösuodattimen virran ja jännitteen mittaustuloksia sähkösuodattimen uusimisen jälkeen.

